

**FLAME-RETARDANT ADHESIVE**

Veröffentlichungsnr. (Sek.) JP7150126  
Veröffentlichungsdatum : 1995-06-13  
Erfinder : TAKAOKA SEIICHI  
Anmelder : NITTO DENKO CORP  
Veröffentlichungsnummer : ☐ JP7150126  
Aktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) JP19930299927 19931130  
Prioritätsaktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert)  
Klassifikationssymbol (IPC) : C09J167/02; C09J7/00  
Klassifikationssymbol (EC) :  
Korrespondierende Patentschriften

**Bibliographische Daten**

**PURPOSE:** To improve flame retardancy and heat resistance by compounding a thermoplastic high-molecular weight polyester with a brominated phosphoric ester and an inorg. filler.  
**CONSTITUTION:** 100 pts.wt. thermoplastic high-molecular weight polyester is compounded with 20-150 pts.wt. brominated phosphoric ester and 1-50 pts.wt. inorg. filler. The polyester is produced by the polycondensation of a dicarboxylic acid (e.g. terephthalic acid) with a diol (e.g. ethylene glycol) and has a mol.wt. of 10,000-30,000. An example of the phosphoric ester is tris(dibromophenyl) phosphate. An example of the filler is calcium carbonate, pref. having an average particle size of about 1µm or lower. Regardless of the shape of the adhesive, its flame retardance and heat resistance are improved by the exposure to a radiation such as an electron beam or gamma-ray. The dose of the radiation is usually 50-300kGy, though varied by various factors.

Daten aus der **esp@cenet** Datenbank - - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-150126

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

|                           |       |        |     |        |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 9 J 167/02            | J F R |        |     |        |
| 7/00                      | J H L |        |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-299927

(22) 出願日 平成5年(1993)11月30日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 高岡 誠一

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東

電工株式会社内

(54) 【発明の名称】 難燃性接着剤

(57) 【要約】

【目的】 フレキシブルプリント配線板、フラットケーブル等種々の物品に使用できる難燃性接着剤を得る。

【構成】 熱可塑性高分子量ポリエステルを主成分とし、該ポリエステル100重量部に対し、含臭素リン酸エステル20～150重量部および無機充填剤1～50重量部を配合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性高分子量ポリエステル100重量部に対し、含臭素リン酸エステル20～150重量部および無機充填剤1～50重量部を配合して成る難燃性接着剤。

【請求項2】 フィルム状であり且つ放射線が照射されて成る請求項1記載の難燃性接着剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は難燃性接着剤の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器には小型化、軽量化、省スペース化が要求されている。かような要求に対応し、電子機器には軽量でコンパクトでしかも折り曲げもできるフレキシブルプリント配線板、フラットケーブル等が組み込まれている。そして、例えば、フレキシブルプリント配線板では絶縁フィルム上にプリント回路を接着剤により接着させているように、接着剤が多用されている。

【0003】かような用途に使用する接着剤としては耐熱性や難燃性が必須とされることが多く、例えば、飽和共重合ポリエステル樹脂を主成分とし、これに臭素化有機難燃剤および無機充填剤を加え、これら成分を有機溶剤に溶解させたものが提案されている（特開昭62-96580号公報）。

【0004】なお、この接着剤における臭素化有機難燃剤としてはデカブロモジフェニルオキシド、ヘキサブロモベンゼン、トリス（2，3-ジブロモプロピル）イソシアヌレート、2，2-ビス（4-ヒドロキシ-3，5-ジブロモフェニル）プロパンあるいは2，2-ビス（4-ヒドロキシエトキシ-3，5-ジブロモフェニル）プロパンが用いられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、電子機器に対する性能向上の要求は厳しく、そのため、該機器に用いる接着剤も同様に耐熱性、難燃性の向上が望まれている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記要求に応えるため鋭意研究の結果、難燃剤として従来とは全く異なる含臭素リン酸エステルを用いることにより耐熱性および困難燃性を向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明に係る難燃性接着剤は、熱可塑性高分子量ポリエステル100重量部に対し、含臭素リン酸エステル20～150重量部および無機充填剤1～50重量部を配合して成るものである。

【0008】本発明において用いる熱可塑性高分子量ポリエステルはジカルボン酸とジオールの縮重合により得ら

れる線状の飽和ポリエステルであり、その分子量は約1万～3万である。上記のジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸等のような芳香族ジカルボン酸やアジピン酸、セバチン酸等のような脂肪族ジカルボン酸を、ジオールとしてはエチレングリコール、1，4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等を用いることができる。

【0009】かような熱可塑性高分子量ポリエステルは、例えば、東洋紡績株式会社からバイロン30P、バイロン900、バイロン990、住友化学工業株式会社からVC-40、VC-60等の商品名で既に市販されているので、これらを手入手して使用することができる。

【0010】本発明においては上記熱可塑性高分子量ポリエステル100重量部に対し、含臭素リン酸エステルが20～150重量部の割合で配合される。これらは接着剤に難燃性を付与するものであり、その配合量が20重量部未満では優れた難燃性を付与できず、150重量部を超える多量配合では接着力の低下を招くので好ましくない。この含臭素リン酸エステルの好適な具体例としては、トリス（ジブロモフェニル）ホスヘート、トリス（トリブロモネオペンチル）ホスヘート、トリス（トリブロモフェニル）ホスヘート等を挙げることができる。なお、この含臭素リン酸エステルは大八化学工業株式会社からPR900、PPX-50、PPX-33等の商品名で市販されている。

【0011】本発明においては更に難燃助剤として無機充填剤が熱可塑性高分子量ポリエステル100重量部に対し、1～50重量部配合される。無機充填剤をかような特定量配合することにより、難燃性レベルを高く維持したまま高価な含臭素リン酸エステルの使用量を減らすことができる。無機充填剤の配合量が50重量部を超えると接着性の低下傾向が生ずる。

【0012】この無機充填剤としては、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、フッ化カルシウム、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化チタン、シリカ等を用いることができる。なお、限定されるわけではないが、これら無機充填剤は熱可塑性高分子量ポリエステル、含臭素リン酸エステルとの分散性の観点から、平均粒径を約1μm以下の粉末として用いるのが好適である。

【0013】本発明は上記したように熱可塑性高分子量ポリエステル、含臭素リン酸エステルおよび無機充填剤を必須成分とするものであるが、所望により安定剤（銅、鉄等）、酸化防止剤、老化防止剤、着色剤等の添加剤を適量配合することもできる。

【0014】本発明に係る難燃性接着剤は、熱可塑性高分子量ポリエステル、含臭素リン酸エステルおよび無機充填剤を混合した粉末あるいはペレットとして使用でき、また、これら成分を含むフィルム状物として使用す

することもできる。なお、本発明においては接着剤の形状にかかわらず、電子線やガンマー線等の放射線を照射すると難燃性や耐熱性がより向上することが判明している。放射線の照射量は種々の要因によって変わり得るが、通常、約50～300KGyである。

【0015】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0016】実施例1

ジカルボン酸としてテレフタル酸およびセバチン酸、ジオールとしてエチレングリコールおよびネオペンチルグリコールを用い、これらを縮重合して得られる熱可塑性高分子量ポリエステル（東洋紡績株式会社製、商品名バイロンGM990）を用意する。

【0017】そして、この熱可塑性高分子量ポリエステル100重量部に対し、トリス（ジプロモフェニル）ホスヘート（大八化学工業株式会社製、商品名CR-900）20重量部、平均粒径0.3μmの三酸化アンチモン5重量部および老化防止剤（チバ・ガイギー株式会社製、商品名イルガノックス1010）2重量部を均に混合する。次に、この混合物を温度180℃でフィルム状（厚さ60μm）に押し出し、その後、空气中で電子線を50KGy照射することにより難燃性接着剤（試料1）を得た。

【0018】実施例2

熱可塑性高分子量ポリエステル、トリス（ジプロモフェニル）ホスヘート、三酸化アンチモン、老化防止剤（イルガノックス1010）の配合量（重量部）および電子

線の照射量（KGy）を表1のように設定すること以外は実施例1と同様に作業し、2種類（試料2および3）のフィルム状難燃性接着剤を得た。

【0019】なお、表1においては配合成分である熱可塑性高分子量ポリエステルを「A」、トリス（ジプロモフェニル）ホスヘートを「B」、三酸化アンチモンを「C」、老化防止剤を「D」として表示した。

【0020】実施例3

電子線照射を行わないこと以外は実施例1と同様に作業して、フィルム状の難燃性接着剤（試料4）を得た。

【0021】試験例

上記実施例1～3により得たフィルム状の難燃性接着剤を厚さ50μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に温度80℃でラミネートして、接着剤層付きフィルムとする。

【0022】次に、この接着剤層付きフィルムを銅箔（厚さ100μm）の片面に重ね合わせ、一對の圧着ロール間を通して接着させる。なお、圧着ロールの表面温度は表面温度160℃、線圧20kg/cm<sup>2</sup>に調整した。

【0023】そして、この接着体の常態接着力および135℃で7日間熱劣化させた後の接着力をIPCF240-A規格により測定した結果を表1に示す。接着力の単位は「kg/1cm幅」である。また、表1にはこの接着体の酸素指数を測定（JIS K 7201の方法による）した結果を併記する。

【0024】

【表1】

| 試 料    |   | 1    | 2    | 3    | 4    |
|--------|---|------|------|------|------|
| 配<br>合 | A | 100  | 100  | 100  | 100  |
|        | B | 20   | 50   | 150  | 20   |
|        | C | 5    | 1    | 30   | 5    |
|        | D | 2    | 2    | 2    | 2    |
| 照射線量   |   | 50   | 50   | 300  | 0    |
| 常態接着力  |   | 4.17 | 4.02 | 3.85 | 3.71 |
| 劣化後接着力 |   | 3.54 | 3.38 | 3.05 | 2.88 |
| 酸素指数   |   | 30.3 | 31.6 | 35.5 | 28.9 |

## 【0025】比較例1

熱可塑性高分子量ポリエステル、含臭素リン酸エステル、三酸化アンチモン、老化防止剤の配合量（重量部）および電子線の照射量（K Gy）を表2のようにすること以外は実施例1と同様に作業して4種類のフィルム状

接着剤（試料5～8）を得た。これらフィルム状接着剤を上記と同様に試験して得た結果を表2に併記する。

## 【0026】

## 【表2】

| 試 料    |   | 5    | 6    | 7    | 8    |
|--------|---|------|------|------|------|
| 配<br>合 | A | 100  | 100  | 100  | 100  |
|        | B | 15   | 160  | 20   | 150  |
|        | C | 5    | 30   | 0    | 60   |
|        | D | 2    | 2    | 2    | 2    |
| 照射線量   |   | 50   | 300  | 50   | 300  |
| 常態接着力  |   | 4.50 | 2.12 | 4.33 | 2.26 |
| 劣化後接着力 |   | 3.67 | 0.96 | 3.62 | 0.87 |
| 酸素指数   |   | 25.0 | 36.0 | 24.1 | 36.8 |

## 【0027】実施例4

熱可塑性高分子量ポリエステル100重量部に対し、トリス（ジプロモフェニル）ホスヘート150重量部、三酸化アンチモン45重量部、老化防止剤2重量部を配合すること、および電子線の照射量を300KGyとすること以外は実施例1と同様にしてフィルム状の難燃性接着剤を得た。この接着剤を上記と同様に試験したところ、常態接着力は3.61kg/1cm幅、劣化後接着力は2.74kg/1cm幅、酸素指数は36.4であった。

## 【0028】比較例2

熱可塑性高分子量ポリエステル（東洋紡績株式会社製、商品名パイロン300）100重量部に対し、デカブロモジフェニルエーテル50重量部、三酸化アンチモン2

5重量部および老化防止剤（イルガノックス1010）2重量部をトルエン200重量部に溶解して難燃性接着剤を得た。

【0029】この難燃性接着剤を厚さ50μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に塗布し、130℃で5分間加熱して接着剤層付きフィルムを得た。これを上記と同様に試験したところ、常態接着力は2.34kg/1cm幅、劣化後接着力は1.37kg/1cm幅、酸素指数は33.3であった。

## 【0030】

【発明の効果】本発明は上記したように熱可塑性高分子量ポリエステルに含臭素リン酸エステルおよび無機充填剤を配合したので、難燃性、耐熱性に優れており、種々の物品の接着に有用である。